

JP10146612

Publication Title:

**METHOD FOR SIMULTANEOUSLY MANUFACTURING PLURAL THIN WIRES
OF NICKEL-TITANIUM SERIES SHAPE MEMORY ALLOY**

Abstract:

Abstract of JP10146612

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the thin wire of a Ni-Ti series alloy in large quantities and at a low cost by forming a composite element wire by covering plural alloy element wires on which a straight-line memorizing treatment is executed while holding the element wires in the state of higher temp. than the transformation temp. of the element wire and by executing the straight-line memorizing treatment after achieving a desired size of the thin wire and, successively, repeating cold diameter-reducing work and annealing. **SOLUTION:** The composite body element wire is manufactured by imparting super-elastic property to element wires 1 of the Ni-Ti alloy through the straight-line memorizing treatment in argon gas and by inserting them into a metallic jacket material 2 so that each wire is parallel. One end of this composite element wire is drawn with a swager and the metallic jacket material 2 and the element wires 1 of the Ni-Ti base alloy are drawn until they are completely closely adhered. Next, annealing and cold drawing are repeated to this composite element wire. Next, after executing the straight-line memorizing treatment to the composite element wire, the covering tube is removed. In this way, the good thin wire whose surface oxidation is reduced, cross-sectional shape is approximately constant and wires are not broken is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-146612

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) IntCl.⁶

識別記号

F I

B 2 1 C 1/00

B 2 1 C 1/00

L

B

C

C 2 2 C 19/03

C 2 2 C 19/03

A

C 2 2 F 1/10

C 2 2 F 1/10

G

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-303209

(22) 出願日

平成8年(1996)11月14日

(71) 出願人 000003290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 池山 拓夫

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 城山 魁助

神奈川県平塚市東八幡5丁目1番9号 株

式会社古河テクノマテリアル内

(72) 発明者 植木 達彦

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 河野 茂夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複数のNi-Ti系形状記憶合金細線の同時製造方法

(57) 【要約】

【課題】 複数本の線を同時に、引抜伸線加工（細径化加工）、焼鈍、直線記憶処理することにより、表面酸化の少ない良質のNi-Ti系形状記憶合金細線を安価に製造する方法を見出すこと。

【解決手段】 予め直線記憶処理が施されたNi-Ti系形状記憶合金素線の複数本を、その素線の変態点より高い温度の状態に保持しながら、金属製の外装材で被覆して複合体素線を形成し、続いてその複合体素線の冷間縮径加工と焼鈍を繰り返して細径化して所定の細線サイズに到達した後、直線記憶処理を施し、しかる後に外装材を除去することを特徴とする複数のNi-Ti系形状記憶合金細線の同時製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 予め直線記憶処理が施されたNi-Ti系形状記憶合金素線の複数本を、その素線の変態点より高い温度の状態に保持しながら、金属製の外装材で被覆して複合体素線を形成し、続いてその複合体素線の冷間縮径加工と焼鈍を繰り返して細径化して所定の細線サイズに到達した後、直線記憶処理を施し、しかる後に外装材を除去することを特徴とする複数のNi-Ti系形状記憶合金細線の同時製造方法。

【請求項2】 前記Ni-Ti系形状記憶合金素線は、Ni49.5～51.5at%、残TiからなるNi-Ti合金、及び前記Ni-Ti合金におけるNiまたは／およびTiの一部をV、Cr、Fe、Co、Alの1種又は2種以上で、且つその合計量を0.1～3.0at%の範囲で置換したNi-Ti系合金、若しくは前記Ni-Ti合金あるいはNi-Ti系合金におけるNiまたは／およびTiの一部をCu、Pd、Nbのいずれかで且つその量が5～10at%の範囲で置換したNi-Ti系合金からなることを特徴とする請求項1に記載の複数のNi-Ti系形状記憶合金細線の同時製造方法。

【請求項3】 前記Ni-Ti系形状記憶合金素線は、予めその表面が清浄にされている素線であることを特徴とする請求項1及び2に記載の複数のNi-Ti系形状記憶合金細線の同時製造方法。

【請求項4】 前記外装材が、軟鋼材若しくはCu-Ni系合金材からなることを特徴とする請求項1、2、及び3に記載の複数のNi-Ti系形状記憶合金細線の同時製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複数のNi-Ti系形状記憶合金細線の同時製造方法に関するもので、具体的には複数本の細線を同時に、引抜伸線加工（細径化加工）、焼鈍、直線記憶処理する製造方法で、この製造方法により、表面の酸化の少ない良質のNi-Ti系形状記憶合金細線を安価に供給することが可能となる。

【0002】

【従来の技術】近年、Ni-Ti系形状記憶合金細線（例えば外径20～120μmの細線）は、その形状記憶特性若しくは超弾性特性を利用して、FRP（Fiber Reinforced Plastics）、FRM（Fiber Reinforced Metals）等の複合材の芯材としての使用が期待されるようになってきた。しかしながら、Ni-Ti系形状記憶合金は、加工性が悪い。特に冷間加工における加工が困難で、冷間伸線時に焼鈍を必要とする冷間加工率（減面率）は、30%以下で低く、伸線工程において、多くの焼鈍と伸線を繰り返しながら、1パス当たり8～15%程度の加工率で伸線を行い、所定の径の線とする。従って、大量生産が困難であり、高価となる問題がある。

【0003】また、焼鈍回数が多くなると線材表面の酸化膜が厚くなり、表面に傷が付きやすく断線の原因となるため、途中で数回の酸洗工程も必要であった。以上のように、Ni-Ti系合金の細線は、その加工性、歩留り等が悪く、安価で良質のNi-Ti系形状記憶合金細線の製造は、困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、前記で述べた問題点を解決することであり、具体的には、伸線工程において、焼鈍で生じる線材表面の酸化を防止し、且つ複数本の細線を同時に伸線加工することにより、安価で酸化の少ない良質の細線の製造方法を見出すことである。また、本発明の他の課題は、Ni-Ti系合金の特性に合致し、上記製造目的に適合する、具体的な細線の製造方法を見出すことである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の前記課題を解決するための請求項1の発明は、予め直線記憶処理が施されたNi-Ti系形状記憶合金素線の複数本を、その素線の変態点より高い温度の状態に保持しながら、金属製の外装材で被覆して複合体素線を形成し、続いてその複合体素線の冷間縮径加工と焼鈍を繰り返して細径化して所定の細線サイズに到達した後、直線記憶処理を施し、しかる後に外装材を除去することを特徴とする複数のNi-Ti系形状記憶合金細線の同時製造方法である。

【0006】また、請求項2の発明は、前記Ni-Ti系形状記憶合金素線は、Ni49.5～51.5at%、残TiからなるNi-Ti合金、及び前記Ni-Ti合金におけるNiまたは／およびTiの一部をV、Cr、Fe、Co、Alの1種又は2種以上で、且つその合計量を0.1～3.0at%の範囲で置換したNi-Ti系合金、若しくは前記Ni-Ti合金あるいはNi-Ti系合金におけるNiまたは／およびTiの一部をCu、Pd、Nbのいずれかで且つその量が5～10at%の範囲で置換したNi-Ti系合金からなることを特徴とする請求項1に記載の複数のNi-Ti系形状記憶合金細線の同時製造方法であり、

【0007】請求項3の発明は、前記Ni-Ti系形状記憶合金素線が、予めその表面が清浄にされている素線であることを特徴とする請求項1に記載の複数のNi-Ti系形状記憶合金細線の同時製造方法であり、

【0008】さらに請求項4の発明は、前記外装材が、軟鋼材若しくはCu-Ni系合金材からなることを特徴とする請求項1に記載の複数のNi-Ti系形状記憶合金細線の同時製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、前記各発明について、詳細に説明する。まず請求項1の発明について説明する。請求項1の発明は、予め直線記憶処理が施されたNi-Ti系形状記憶合金素線の複数本を、その素線の変態点よ

り高い温度の状態に保持しながら、金属製の外装材で被覆して複合素線を形成し、続いてその複合素線の冷間縮径加工と焼鈍を繰り返して細径化して所定の細線サイズとした後、直線記憶処理を施し、しかる後に外装材を除去する複数の細線の同時製造方法である。

【0010】本発明は、外装材例えば軟鋼管(JIS規格G34541)内に、直線記憶処理したNi-Ti系形状記憶合金素線の複数本を、平行状態に挿入して複合素線を形成し、その複合素線について、冷間伸線と焼鈍を繰り返して行うことにより、外装材内部の細線例えば径50 μ m以下のNi-Ti系形状記憶合金細線を、同時に多数本製造するものである。即ち、本発明は、直線記憶処理した素線を互いに平行な状態で、外装材である被覆管に挿入して、複合素線を作製し、その複合素線について加工(伸線)と焼鈍を繰り返して縮径して複合伸線材とした場合、外装材に挿入されている1本1本のNi-Ti系形状記憶合金線が、例えば径50 μ m相当の太さの細線になっても、断線することも、太さの極端な変動もなく、表面に酸化物のない良質の細線が得られるものである。ここで、前記の冷間縮径加工(冷間伸線)には、再結晶温度以下の温間加工、即ち500℃以下での加工が含まれる。温度を上げることで、焼鈍間の加工を大きくできし、上記温度範囲では線同志の結合は、生じないことが判っている。

【0011】図7は、加工後の複合伸線材の外径0.3mmの断面状態を示す光学顕微鏡写真である。このようにして得られた外装材内部の細線は、基本的には六角形の断面を有しており、外装材除去後でも、細線の1本1本は接合しておらず、容易に分離することができる。なお、この断面六角形の細線は、そのまま使用に供することも出来るし、又用途によっては、後に一回～数回の引抜き加工と熱処理の組み合わせにより、断面を円形、六角形以外の多角形、その他の異形(楕円形、樽形等)に加工することもできる。

【0012】本発明の製造方法において、外装材に挿入するNi-Ti系形状記憶合金素線に予め直線記憶処理を施すのは、外装材に対して素線が互いに平行な状態で挿入されるようにするためである。また、素線をその変態点(Af点)より高い温度の状態に保持しながら外装材に挿入するのは、予め直線記憶処理が施されたNi-Ti系形状記憶合金素線が、挿入が完了するまでの間、直線を維持して各線が交差することなく平行に挿入されるようにするためである。これらの長尺素線を扱う場合において、変態点(Af点)が室温より高い場合には、加熱炉等を通して加熱しながら直線のまま、複合体化のプロセスに送りこんでやると、線の重なりがなくなり、複合素線の長手方向での形状変動・断線を防止できる。

【0013】前記のように複数の素線を、外装材に挿入若しくは外装材で被覆して複合素線とするが、次にこ

れを常法に従って、冷間で縮径加工と焼鈍を繰り返して細径化して所定のサイズの複合伸線材とし、次にこの複合伸線材について直線記憶処理を施す。複合伸線材について直線記憶処理するのは、最後に外装材を除去して細線の1本1本を取り出す際、取り出しを容易にする、即ちからむことなく取り出せるようにするためである。また、後のこの細線の利用に際して、取り扱いを容易にするためである。なお、外装材を除去する前に、直線記憶処理することにより、得られる各細線若しくはその束は、形状記憶あるいは超弾性特性を有している。

【0014】最初のNi-Ti系合金素線の直線記憶処理と最後の複合伸線材の直線記憶処理は、350～900℃、好ましくは450～750℃の温度で、線を直線状に走行させながら、熱処理するのが好ましい(走間熱処理、走間焼鈍)。

【0015】このように直線記憶処理した複合伸線材は、その後外装材を除去して、中のNi-Ti系形状記憶合金細線を束として巻かれたり、1本1本を取り出して、リール等に巻かれる。

【0016】なお、Ni-Ti系形状記憶合金素線を挿入若しくは被覆する外装材に関する金属の材質の詳細については後述の請求項4で説明するが、外装材の形状は、図1に示すような継目無管による外装材、図4に示すようなフォーミング溶接管による外装材、図5に示すようなフォーミング重ね巻き管による外装材、図6に示すような金属テープによる外装材が採用できる。

【0017】次に、請求項2の発明について説明する。本発明に使用するNi-Ti系形状記憶合金は、Ni-Ti合金をベースとするものならばいずれの合金系でも対応可能である。即ち、Ni-Ti二元系、これにV、Cr、Fe、Co、Al、Cu、Pd、Nb等の元素を添加した多元系の合金に対応できる。請求項2の発明は、外装材に挿入するNi-Ti系形状記憶合金素線の好ましい実施態様である。即ち、そのNi-Ti系形状記憶合金素線は、Ni49.5～51.5at%、残TiからなるNi-Ti合金、及び前記Ni-Ti合金におけるNiまたは/およびTiの一部をV、Cr、Fe、Co、Alの1種又は2種以上で、且つその合計量を0.1～3.0at%の範囲で置換したNi-Ti系合金、若しくは前記Ni-Ti合金あるいはNi-Ti系合金におけるNiまたは/およびTiの一部をCu、Pd、Nbのいずれかで且つその量が5～10at%の範囲で置換したNi-Ti系合金である。

【0018】本発明に用いるNi49.5～51.5at%、残TiのNi-Ti合金において、Ni及びTiの組成範囲をこのようにしたのは、下限未満でも又上限を越えても、形状記憶効果若しくは超弾性効果が得られないからである。

【0019】また、本発明に用いるNi-Ti系合金は、前記Ni-Ti合金におけるNiまたは/およびTi

iの一部をV、Cr、Fe、Co、Alの1種又は2種以上で、且つその添加の合計を0.1~3.0at%の範囲で置換したNi-Ti系合金であり、このような合金組成としたのは、前述の形状記憶効果若しくは超弾性効果の特性を有し、これを阻害することなく、材料の強度、製造加工性等の向上をはかるためである。前記各添加元素の合計量が、0.1at%未満では、その効果が小さく、また3.0at%を越えると伸線加工時の加工性を低下させる。従って各元素の置換添加量は、その合計量を0.1~3.0at%の範囲とした。

【0020】更に、本発明に用いるNi-Ti系合金は、前記のNi-Ti合金あるいはV、Cr、Fe、Co、Alの1種又は2種以上含有するNi-Ti系合金におけるNiまたはTiの一部をCu、Pd、Nbのいずれかで且つその量が5~10at%の範囲で置換したNi-Ti系合金である。必要に応じて、Cu、Pd、Nbのいずれかを、且つその量が5~10at%の範囲で置換添加するのは、5at%未満では形状記憶若しくは超弾性特性の改善が不十分であり、また10at%を越えると加工性が悪くなり製品化が困難となるからである。

【0021】次に、請求項3の発明について説明する。請求項3の発明は、請求項1の発明の実施態様であり、前記Ni-Ti系形状記憶合金素線は、予めその表面が清浄にされている素線を使用するものである。具体的には、各素線を酸洗後、不活性雰囲気中で直線記憶処理を施すか、大気中で直線記憶処理をした後に酸洗し、これらの素線を図1に示すように外装材（継目無管）に挿入して複合素線を形成し、次に図2に示すように、この複合素線の一端をスエージャーにより口付け加工し、次にこの口付け部より伸線することにより、外装材とNi-Ti系合金素線若しくは素線同志が密着して外装材内部の空気が外部に排出される。このようにすると、後の伸線と焼鈍工程において、内部のNi-Ti系合金素線は、表面が酸化されない。また、短いものでは、図3に示すように、外装材に前記と同様のNi-Ti系合金素線を挿入した後、両端を真空封着して複合素線とし、これを冷間伸線と焼鈍を繰り返して縮径加工すれば、表面が酸化されない清浄な細線を得ることができる。

【0022】次に、請求項4の発明について説明する。請求項4の発明は、請求項1の発明の好ましい実施態様であり、前記外装材が、軟鋼材若しくはCu-Ni系合金材からなるものである。本発明に用いる外装材は、上記に限定されるものではないが、軟鋼材若しくはCu-Ni系合金材を用いるのが好ましい。この軟鋼材は、適度の機械的特性と加工性を有する点で、炭素含有量が0.15~0.3wt%程度のものが好ましい。炭素含有量が0.5wt%以上の中炭素鋼では、変形抵抗が大きすぎて加工が困難になる。また、Cu-Ni系合金材は、適度の機械的特性と加工性等を有するため、好まし

い。例えば、Cu、Cu-Zn合金は、軟らかすぎたり、熱処理時の結晶粒粗大化により適合しない。

【0023】外装材は、少量の製造で短い素線を使用する場合は、短い軟鋼管を使用するのが便利である。また、長尺の素線を使用する場合は、図4に示すように、外装材となるテープ材をフォーミング・溶接しながら素線を供給してもよく、また、図5に示すように、テープ材をフォーミングしながら、素線を包んでいく方法等、従来の技術を採用することができる。

【0024】本発明による製造方法は、外装材と直線記憶処理した複数本のNi-Ti系形状記憶合金素線を組み合わせて複合素線とし、これを加工（伸線、焼鈍）するため、Ni-Ti系形状記憶合金線材を酸化させることなく、多数の細径線材を同時に、且つ容易に得ることができる。また、本発明による製造方法は、焼鈍間の伸線加工率を従来の単線引きに比べて、20~30%程度多く引き落とすことが可能であり、かつ複数本を同時に製造できるので、安価な細線を製造することができる。更に、被覆管等の外装材に、軟鋼材若しくはCu-Ni系合金材を用いているので、伸線ダイスへの焼き付き度合いも、Ni-Ti系形状記憶合金の単線引きに比べ少ないので、伸線工程での断線が皆無となる効果がある。

【0025】

【実施例】次に、本発明の実施例（本発明例）について、具体的に説明する。

〔実施例1〕直径1mmのNi51.0at%、残TiからなるNi-Ti合金素線を酸洗した後、650℃のアルゴンガス中で直線記憶処理を行って超弾性特性を付与した。この素線の変態点（Af点）は、-10℃である。次に、外径15mm、内径11mm、長さ1000mmの軟鋼（SS41）製被覆管（外装材）に、この直線記憶処理した素線96本を、図1に示すように、常温で、各線が平行になるように挿入して、複合素線を作製した。

【0026】次に、図2に示すように、この複合素線をの一端をスエージャーで絞り、被覆管とNi-Ti系合金素線が、完全に密着するまで焼鈍なしで伸線した。このようにするのは、複合素線内部の空気を完全に追い出すことによって、加工（伸線、焼鈍）中のNi-Ti系合金素線の表面酸化を防止するためである。次に、この複合素線について、700℃×20分の焼鈍と冷間伸線を繰り返して、複合伸線材の外径が0.3mmになるまで伸線した。複合伸線材の外径が0.3mmまで伸線したところの断面の状態を、図5（写真1）に示す。内部のNi-Ti合金細線は、その断面がほぼ六角形となっている。次に、前記外径が0.3mmの複合伸線材について、520℃×30分間の直線記憶処理を行った後、被覆管を刃物で除去したところ、内部のNi-Ti系合金細線は、1本1本を容易に分離すること

ができた。また、そのNi-Ti合金細線のサイズは、対向辺で20 μ mとなり、表面酸化も少なく、断面形状(面積)もほぼ一定で、断線のない良好な細線を製造することができた。

【0027】〔実施例2〕外装材となる被覆管(外径15mm、内径11mm、長さ1000mm)としてCu-Ni系合金、JIS7100(Cu-20wt%Ni-0.8wt%Fe-0.5wt%Mn合金)を用いたこと、最後の複合体伸線材の直線記憶処理の熱処理条件を600℃×30分としたこと以外は、実施例1と全く同様にNi-Ti合金細線を製造したところ、実施例1と同様に良好な細線が得られた。

【0028】〔実施例3〕50.0at%Ni-50.0at%Ti-10at%Cu合金の直径1mmの線を酸洗い後、炉雰囲気温度650℃、長さ5mの長尺炉中で、1m/minで走行させながら、走間直線記憶処理を行った。この線を50本、厚さ0.5mmの軟鋼(SS41)製のテープ材にくるんで、外径9mm程度の複合体素線を作った。その断面を図6に示す。この複合体素線をスエージャーで口付けした後、実施例1と同様に、外装材とNi-Ti系合金素線が、完全に密着するまで焼鈍なしで伸線した。次に、この複合体素線について、700℃×20分の焼鈍と冷間伸線を繰り返して、複合体伸線材の外径が0.8mmになるまで伸線し、続いて直線状に保持して530℃×5分、走間炉で直線記憶処理を行った後、外装材を除去して、外径約0.1mm相当で、表面の良好な超弾性特性を有する細線、50本を製造した。

【0029】この細線の変態点(Af)は80℃であり、この細線数本をこれより高い100℃位に暖めつつ、不織布に並べてはさみ、接着した。この細線をはさんだ不織布を常温で曲げた後、90℃以上のお湯に浸すと、平らで真っ直ぐな不織布となった。なお、Ni-Ti-Cu合金の代わりに、Ni-Ti-0.3at%Cr合金素線を用いて、本実施例と同様に製造して、表面の良好な超弾性特性を有する細線を得た。この細線をシリコンゴムの間にサンドウィッチして、超弾性シート

を得た。

【0030】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は、Ni-Ti系形状記憶合金の細線が複数本同時に製造できること、更に複数本同時に記憶処理できることで、形状記憶特性及び超弾性特性を有するNi-Ti系合金細線を安価にかつ多量に供給することが可能となり、広範囲な用途開発が展開できる等工業上顕著な効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】継目無管外装材による複合体素線の断面拡大図である。

【図2】一端をスエージャー加工で絞った複合体素線の外観図である。

【図3】両端を真空封着した複合体素線の外観図である。

【図4】フォーミング溶接管外装材による複合体素線の断面拡大図である。

【図5】フォーミング重ね巻き管外装材による複合体素線の断面拡大図である。

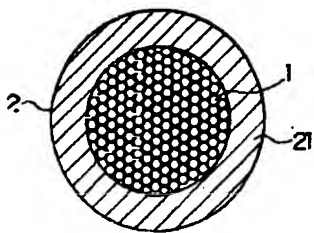
【図6】金属テープ外装材による複合体素線の断面拡大図である。

【図7】本発明に係わる複合体伸線材(外径0.3mm)の断面内部の細線の状態を示す光学顕微鏡写真である。

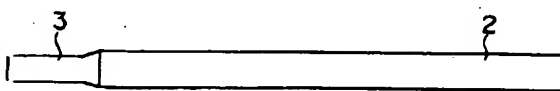
【符号の説明】

- 1 Ni-Ti系合金素線
- 2 金属製外装材
- 21 継目無管による外装材
- 22 フォーミング溶接管による外装材
- 23 フォーミング重ね巻き管による外装材
- 24 金属テープによる外装材
- 3 スエージャー加工部
- 4、4' 封止部
- 5 溶接部
- 6 重ね部

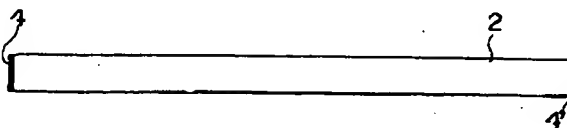
【図1】



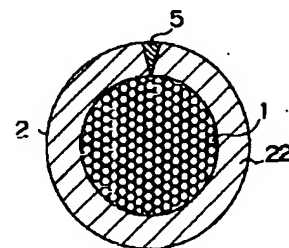
【図2】



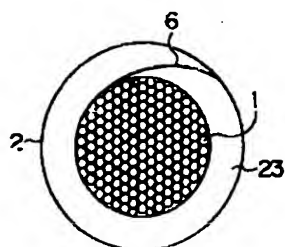
【図3】



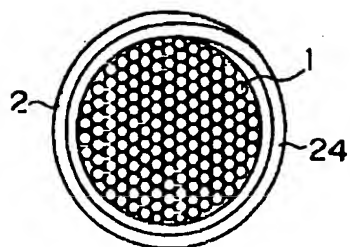
【図4】



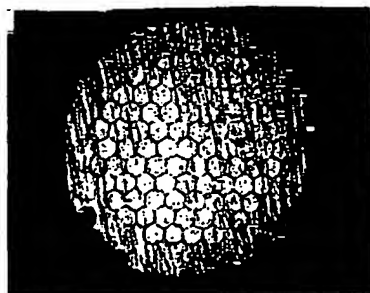
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

// C 2 2 K 1:00

(72)発明者 茂木 久

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古
河電気工業株式会社内